

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62101655  
PUBLICATION DATE : 12-05-87

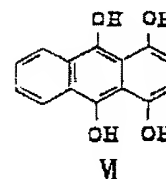
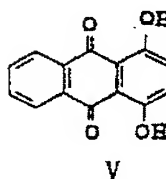
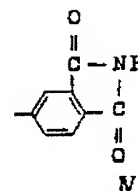
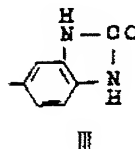
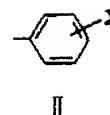
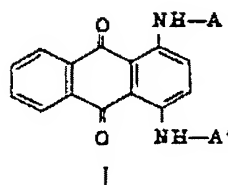
APPLICATION DATE : 30-10-85  
APPLICATION NUMBER : 60243074

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM IND LTD;

INVENTOR : YOSHIHARA JUNJI;

INT.CL. : C09B 1/32

TITLE : COLORING MATERIAL FOR RESIN



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a coloring material which has excellent transparency, develops a clear color and has good bleed resistance when used in resins, by using a specified anthraquinone compd. as a component.

CONSTITUTION: A coloring material of formula I for use in coloring resins. In the formula, A, A' are each a group of formula II, III or IV; X is -CONH<sub>2</sub>, -NHCOR, -SO<sub>2</sub>NHR, -NHCONH<sub>2</sub>, -NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Y; R is H, an alkyl; n is 1~3; Y is halogen. The compd. of formula I can be obtd. by reacting a mixture of a quinizarin of formula V and a leucoquinizarin of formula VI with amines of H<sub>2</sub>N-A and/or H<sub>2</sub>N-A' in the presence of boric acid in a polar solvent such as 95% ethanol, butyl cellosolve, etc. at 70~150°C. The amount of the coloring material to be added varies depending on the type of the resin, to degree of pigmentation to be achieved, etc., but is usually 0.01~5wt% based on the amount of the resin.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-101655

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月12日

C 09 B 1/32

7537-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 樹脂用着色材

⑯ 特 願 昭60-243074

⑰ 出 願 昭60(1985)10月30日

⑱ 発 明 者 姫 野 清 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑲ 発 明 者 吉 原 潤 二 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

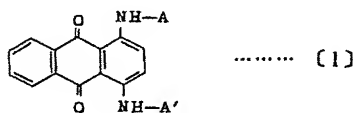
㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

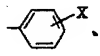
明 細 書

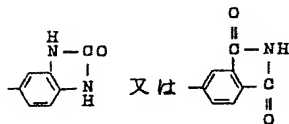
1 発明の名称 樹脂用着色材

2 特許請求の範囲

(1) 下記一般式〔1〕



(式中、A 及び A' は互いに独立に、)



を表わし、X は  $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NHCO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ 、 $-\text{NHCOONH}_2$  又は  $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$  を表わし、R は水素原子又はアルキル基を表わし、n は1～3の整数を表わし、Y はハロゲン原子を表わす)で示される樹脂用着色材。

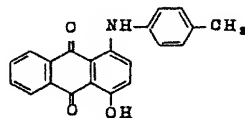
3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は樹脂用着色材に関するものであり、詳しくは、樹脂を青～緑色に着色するための耐ブリード性に優れた着色材に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、合成樹脂用着色材として、下記構造式



で示されるノ-(p-メチルフエニルアミノ)-4-ヒドロキシアントラキノン(C.I. 6725)

(有機合成化学協会編「染料便覧」第3刷

(昭53-8-20)丸善、p 861)やノ-フェニルアミノ-4-ヒドロキシアントラキノンが知られている。

しかし、該着色材で着色された樹脂成形品(以下、着色成形品と記す)は、特に、耐ブリード性が十分ではなく、更に改善が望まれてい

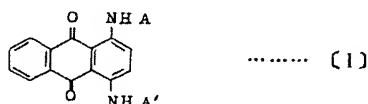
た。

〔発明が解決しようとする問題点〕

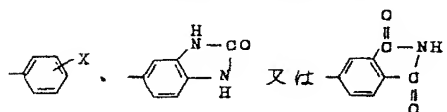
本発明は、樹脂中に使用した場合、透明性に優れ、そして鮮明な発色を行い、耐ブリード性等の良好な着色材の提供を目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、下記一般式〔I〕



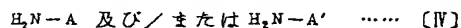
（式中、A 及び A' は互いに独立に、



を表わし、X は  $-\text{OONH}_2$ 、 $-\text{NHCOOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ 、 $-\text{NHCONH}_2$  又は  $-\text{NHCO}(\text{OH}_2)_n\text{Y}$  を表わし、R は水素原子又はアルキル基を表わし、n は 1 ~ 3 の整数を表わし、Y はハロゲン原子を表わす）



で示されるロイコキニザリンの混合物と、下記一般式〔IV〕



（式中、A 及び A' は前記定義に同じ）で表わされるアミン類とをホウ酸の存在下、例えば 95 % エタノール、ブチルセロソルブ等の極性溶媒中で 70 ~ 150 °C の温度で反応させることにより製造することができる。この反応において、ロイコキニザリンは反応助剤としての役割を果たすとともに、目的生成物の原料にもなり得るが、その使用量は通常、キニザリンに対して、0.05 ~ 1 モル倍である。

本発明の樹脂用着色材を使用し得る樹脂としては、通常、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポ

で示される樹脂用着色材を、その要旨とする。

本発明の前記一般式〔I〕で表わされる樹脂用着色材において、A と A' とは通常、製造面から同じものが望ましく、また、R で表わされるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、直鎖状または分岐鎖状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基等が挙げられる。また、Y で表わされるハロゲン原子としては、塩素原子又は臭素原子が挙げられる。

本発明の前記一般式〔I〕で表わされる樹脂用着色材は通常、以下の方法で製造することができる。

すなわち、下記構造式〔II〕



で示されるキニザリン及び下記構造式〔III〕

リ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（A B B 樹脂）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（A B 樹脂）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂を挙げることができる。

本発明の着色材は上述の樹脂と適当な方法で混合した後、例えば、射出成形、押出成形、紡糸などの適宜な成形方法により、板状、フィルム状、繊維状などの種々の形状の着色成形品を得ることができる。

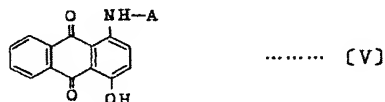
着色材と樹脂との混合物は、通常、適当なミキサー中で、樹脂ペレットまたは粉末、粉砕された着色材、必要に応じて各種の添加物とを予め、混合することにより得られるが、重合触媒を含有するモノマーに着色材を加え、重合することによつて着色材を含有する熱可塑性樹脂として得ることができる。

また、本発明の着色材を合成繊維の原液着色

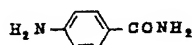
に適用する場合には、溶融した樹脂液中に着色材を添加する方法が採用される。この場合、着色材は粉末状で加えても良いが、通常、予め、マースターバッチ化された着色樹脂ペレット又は適宜の溶媒に溶解した着色溶液として用いるのが好ましい。

本発明の着色材の添加量は樹脂の種類や希望する着色度により異なるが、通常、樹脂に対して0.01～5重量%、好ましくは0.01～1重量%の範囲が挙げられる。

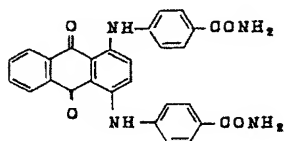
また、本発明ではその他の着色材と併用することも可能であるが、例えば、下記一般式[V]



(式中、Aは前記定義に同じ)で示される着色材と併用することができ、その際の配合割合は本発明の着色材に対して、0.1～10倍程度である。更に、本発明では二酸化チタンを0.1～



で示されるアミンとを、ホウ酸1.8gの存在下、ブチルセロソルブ14.1g中135℃の温度で15時間反応させ、生じた沈殿物をろ別し、乾燥させることにより、下記構造式



で示される樹脂用着色材のケーキ5.8g(収率83%)を製造した。

得られた樹脂用着色材の $\lambda_{max}$ (アセトン)は600nm及び638nmであつた。

次いで、得られた樹脂用着色材0.1gポリエチレンテレフタレート100gと混合した後、押出機を用いて280℃で均質化し、着色ペレットを得た。この着色ペレットを射出成形機で300℃で2分間成形し、透明で鮮やかな青色

1重量%併用することにより不透明の着色成形品を得ることもできる。

[実施例]

次に、本発明を具体的に実施例によつて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

下記構造式[II]



で示されるキニザリン2.8g及び下記構造式[III]



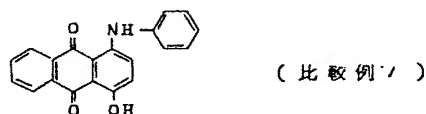
で示されるロイコキニザリン0.8gと、下記構造式

に着色された板状の着色成形品を得た。得られた着色成形品の耐ブリード性を測定したところ、5級と優れており、また耐光性も優れていた。

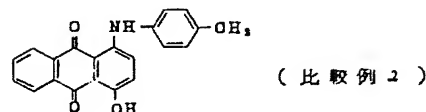
なお、耐ブリード性は、板状着色成形品をドライクリーニングした後、残液の汚染度を汚染用グレースケールで判定することにより評価した。

比較例1～2

実施例1の方法において、樹脂用着色材として、下記構造式で示される化合物を用い、同様なテストを実施したところ、着色成形品の耐ブリード性は何れも1級であつた。



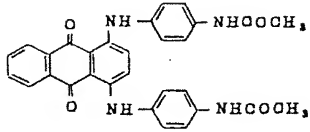
(比較例1)



(比較例2)

## 実施例 2

実施例 1 に記載の方法に準じて下記構造式



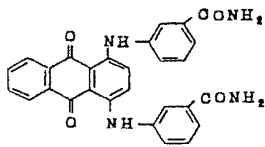
で示される樹脂用着色材を製造した。

得られた樹脂用着色材の  $\lambda_{\max}$  (アセトン) は 630 nm 及び 670 nm であった。

次いで、得られた樹脂用着色材 0.1 g をポリエチレン 100 g と混合した後、押出機を用いて 220℃ で均質化し、着色ペレットを得た。この着色ペレットを用いて、実施例 1 に記載の方法に従って成型を行ない透明で鮮やかな青色の板状の着色成形品を得た。得られた板状着色成形品の、耐ブリード性は 5 級と優れており、さらに耐光性も優れていた。

## 実施例 3

実施例 1 に記載の方法に準じて、下記構造式



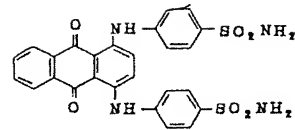
で示される樹脂用着色材を製造した。

得られた樹脂用着色材の  $\lambda_{\max}$  (アセトン) は 603 nm 及び 640 nm であった。

次いで、得られた樹脂用着色材 0.9 g と ABB 樹脂 100 g とを混合した後、押出機を用いて 220℃ で均質化し、着色ペレットを得た。この着色ペレットを射出成形機を用いて 250℃ で成形し、透明の鮮やかな青色の成形品を得た。得られた成形品は耐ブリード性は 5 級と優れており、さらに耐光性も優れていた。

## 実施例 5

実施例 1 の方法において、第 1 表に示す樹脂用着色材を使用した以外は同様なテストを行ない、得られた着色成形品の色相、樹脂用着色材の  $\lambda_{\max}$  (アセトン) 及び耐ブリード性を第 1



で示される樹脂用着色材を製造した。

得られた樹脂用着色材の  $\lambda_{\max}$  (アセトン) は 600 nm 及び 638 nm であった。

次いで、得られた樹脂用着色材 0.1 g、二酸化チタン 0.5 g 及び 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからのポリカーボネート 100 g を混合した後、押出機を用いて 280℃ で均質化し、着色ペレットを得た。この着色ペレットを射出成型機で 300℃ で成形し、成形品を得た。得られた成形品は二酸化チタンのために不透明であるが良好な青色を示した。

そして、この成形品は、耐ブリード性が 5 級と優れており、さらに耐光性も優れていた。

## 実施例 4

実施例 1 に記載の方法に準じて、下記構造式

表に示す。

また、これらの着色成形品は耐光性にも優れていた。

第1表のつづき

7			緑味青	628, 668	5
8			・	628, 668	・
9			・	630, 670	・
10			・	600, 638	・
11			・	600, 638	・

第1表

一般式 (1)					
 ..... (1)					
№	-A	-A'	着色成形品 の色相	$\lambda_{max}$ (アセトン) (nm)	耐ブリード 性 (級)
1			緑	630, 670	5
2			緑味青	600, 638	・

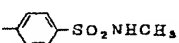
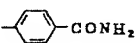
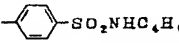
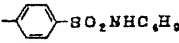
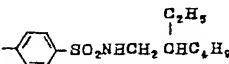
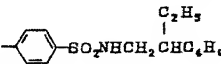
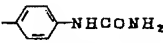
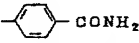




第1表のつづき

3			緑味青	620, 660	5
4			・	600, 638	・
5			・	630, 670	・
6			・	625, 665	・

第1表のつづき

12			緑味青	610, 650	5
13			・	610, 650	・
14			・	600, 638	・
15			・	600, 640	・

第1表のつづき

16			緑 味 膏	600、640	5
17			"	605、645	"
18			"	600、640	"
19			"	620、660	"
20			"	620、660	"
21			"	620、660	"

## 〔 効 果 〕

上記実施例に示した通り、本発明の樹脂用着色材を用いると、透明で、鮮やかな色を呈し、そして、耐ブリード性及び耐光性に優れている着色成形品を得ることができる。

そして、本発明の樹脂用着色材は、樹脂に対して優れた溶解性を有し、特に、耐マイグレーション性が優れており、300℃の成形操作の間でも成形機の汚染がない。また、得られる着色成形品は上記特性に加えて耐熱性及び耐薬品性が優れている。したがって、例えば、本発明の樹脂着色材を用い、合成繊維の原液着色、紡糸等を行なうと、耐熱性に優れている為、良好に着色が実施でき、耐光性、耐ブリード性、着色力に優れた着色系が得られる。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

附かノ名